

## Title

Collagen-coated nonwoven textiles

## Inventor Name

Suzuki, Akira; Kato, Hiroyasu; Okamoto, Kazuyoshi

## Patent Assignee

Toray Industries, Inc., Japan

## Publication Source

Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

## Identifier-CODEN

JKXXAF

## Patent Information

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 61163850	A2	19860724	JP 1985-4104	19850116 <--
JP 06066741	B4	19940907		

## Priority Application Information

JP 1985-4104

19850116

## Abstract

Fibrous sheets coated with collagen have high moisture permeation rates, smooth surfaces with high gloss and soft touch, and good compatibility with skin tissues, and are useful as leather substitutes or for medical use. Thus, a needle-punched, nonwoven cloth from 1:1 polystyrene-poly(ethylene terephthalate) island-sea bicomponent fiber was treated with  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  to remove polystyrene, dipped in a 8% polyester-polyurethane soln. in DMF, coagulated in water, coated with a mixt. of insol. collagen 20, atelo collagen 5, and peptide-polyurethane 75 parts in DMF, dried, and embossed to give a leather substitute with moisture permeation rate 5300 g/m<sup>2</sup>-day and a smooth surface with soft touch.

International Patent Classification, Main

B32B0009-02

International Patent Classification, Secondary

D06M015-15

Additional International Patent Classification

A61L027-00; A61M001-16; D04H001-46; D06M009-02

IPC Initial Classification

B32B0009-02 [ICM,4]; D06M015-15 [ICS,4]; D06M0015-01 [ICS,4,C\*]; A61L0027-00 [ICA,4]; A61M0001-16

[ICA,4]; D04H0001-46 [ICA,4]; D06M0009-02 [ICA,4]

Document Type

Patent

Language

Japanese

Supplementary Indexing

polystyrene fiber leather substitute; polyester fiber leather substitute; collagen coating leather substitute; peptide polyurethane leather substitute; bandage collagen coated permeable; leather substitute permeable manuf

IT Related Fields

Indexing

Concept Group

Concept Heading

Collagens, uses and miscellaneous

Role

USES (Uses)

Text Modification

(coatings, for moisture-permeable leather substitutes and bandages)

IT Related Fields

Indexing

Concept Group

Concept Heading

Polyamide fibers, uses and miscellaneous

Concept Group

Concept Heading

Polyester fibers, uses and miscellaneous

Role

USES (Uses)

Text Modification

(nonwoven, in moisture-permeable leather substitute and bandage manuf.)

IT Related Fields

Indexing

Concept Group

Concept Heading

Medical goods

Text Modification

(bandages, moisture-permeable, collagen coatings for)

IT Related Fields

Indexing

Concept Group

Concept Heading  
   Leather substitutes  
 Text Modification  
   (moisture-permeable, collagen coatings for)  
 IT Related Fields  
   Indexing  
     Concept Group  
       Concept Heading  
         Urethane polymers, uses and miscellaneous  
       Role  
         USES (Uses)  
       Text Modification  
         (polyester-, in leather substitute and bandage manuf.)  
   IT Related Fields  
     Indexing  
       Registry Number and Structure  
         CAS Registry Number  
           9003-53-6  
         Author Substance Name  
           Polystyrene  
       Registry Number and Structure  
         CAS Registry Number  
           25153-45-2  
         Author Substance Name  
           2-Ethylhexyl acrylate-styrene copolymer  
       Role  
         USES (Uses)  
       Text Modification  
         (fiber, bicomponent, in leather substitute and bandage manuf.)  
   IT Related Fields  
     Indexing  
       Registry Number and Structure  
         CAS Registry Number  
           27083-55-2  
         Author Substance Name  
           Adipic acid-butylene glycol-ethylene glycol-MDI copolymer  
       Role  
         USES (Uses)  
       Text Modification  
         (in leather substitute and bandage manuf.)  
 Accession Number  
   1987:19883 CAPLUS  
 Document Number  
   106:19883

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑥ 特許出願公開

③ 公開特許公報(A) 昭61-163850

⑦ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑧ 公開 昭和61年(1986)7月24日

B 32 B 9/82  
D 06 M 15/16  
// A 61 L 27/88  
A 61 M 1/16  
D 04 H 1/46  
D 06 M 9/82

2121-4F  
6768-4L  
C-6779-4C  
6675-4C  
7038-4L  
8521-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑨ 発明の名称 シート状物

⑩ 特 願 昭60-4104

⑪ 出 願 昭60(1985)1月16日

⑫ 発 明 者 鈴木 晃 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
⑬ 発 明 者 加藤 博 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
⑭ 発 明 者 岡本 三 宜 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
⑮ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称

シート状物

2. 特許請求の範囲

(1) 繊維を主体とする基材の表面に被覆層を有するシート状物であって、該被覆層を構成する物質が少なくともコラーゲンからなることを特徴とするシート状物。

(2) コラーゲンが、不溶性コラーゲン、アテロコラーゲンまたはこれらの混合物からなる特許請求の範囲第(1)項記載のシート状物。

(3) コラーゲン分子の少なくとも一部が、架橋を形成したものからなる特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のシート状物。

(4) 被覆層を構成する物質が、主としてコラーゲンと他の高分子重合体との混合物からなる特許請求の範囲第(1)項記載のシート状物。

(5) 被覆層が、少なくともコラーゲンからなる層と他の高分子重合体を主体とする層との二層以上の積層構造からなる特許請求の範囲第(1)項記載

のシート状物。

(6) 基材が、0.5デニール以下の極細繊維の集合体から主としてなる特許請求の範囲第(1)項記載のシート状物。

(7) 基材が、0.2デニール以下の極細繊維またはその束あるいはこれらの混合物の集合体から主としてなり、該集合体は200ミクロン以下の繊維結合点間距離を有する特許請求の範囲第(1)項または第(6)項記載のシート状物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はシート状物に関する。さらに詳しくはコラーゲン含有被覆層を有する新規なシート状物に関するものである。

(従来の技術)

従来、繊維を主体とする基材の表面に高分子重合体を主成分とする被覆層を有するシート状物に関して例えば特公昭46-14352、特公昭59-42109など多くの提案がなされて来た。

しかし、かかるシート状物は、透気性、透水性、

特開昭61-163850 (2)

吸水性に劣り、染色性、外観、風合が悪く、また手触りもゴム感やビニール感が強いなど多くの欠点を有しており、特に衣料用素材として使用するには決して適宜のいくものではなかった。

これらの欠点は、被覆層を構成する物質が、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリルなどの合成高分子からなるものであるためこれら合成高分子の性質がそのまま欠点として現われるという宿命的なものであった。

さらに、従来のこのようなシート状物は、衣料や素材用途向けにもっぱら開発されてきたものであり、医療分野に適用された例は知られていない。これは従来のシート状物の構成物質として生体適合性を持つような物質が使用されたことがなかったことから当然ともいえるものである。

一方、生体適合性や透析性などに優れた能力を示すコラーゲンは、人工皮膚用の基材、透析膜などに適した材料として知られているが、本発明のごときシート状繊維質基材と一体化した構造物は知られていない。

はこの不溶性コラーゲンをペプシンなどのタンパク質分解酵素やアルカリなどで処理して、コラーゲン分子の両末端に存在し架橋に参与しているテロペプチドを切断消化して得られたアテロコラーゲン、またはこれらの混合物などである。

また、本発明におけるシート状物を、人工皮膚など医療分野に利用する場合においては、コラーゲン分子の—OH基、—NH<sub>2</sub>基、アルギニン、ヒスチジンなどの少なくとも一部がメチル化、サクシニール化など化学修飾されたものは、化学修飾されていないコラーゲンに比べて血液との相互作用に優れ、生体細胞となじみやすい特徴を有するためより好ましく用いられる。

また、目的に応じて、コラーゲン分子の三重螺旋がほどけてランダムコイル状に変性された例えばゼラチンなども被覆層に用いることができる。

被覆層を構成するコラーゲンが、紫外線やγ線などの照射により、またはアルデヒド、イソシアネート、フェノール系架橋剤、クロム、タンニン酸などによってコラーゲン分子間またはコラーゲ

(発明が解決しようとする課題点)

本発明は、しっとりとしているがいやらしいねばつきがなく、すべすべした一見矛盾する感触特性を同時に合わせ持ち、しかも透湿性、吸水性、染色性に優れ、柔軟な風合を有するシート状物を提供するものであり、さらには医療用材料としても生体適合性や透析性に優れたコラーゲン含有被覆層を有するシート状物を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

かかる目的のために鋭意検討を重ねた結果、ついに本発明に到達した。

すなわち、本発明は、繊維を主体とする基材の表面に被覆層を有するシート状物であって、該被覆層を構成する物質が少なくともコラーゲンからなることを特徴とするシート状物である。

本発明でいうコラーゲンとは、動物の皮膚、骨、腱、血管、角膜などの結合組織から分離して得られたものであって、コラーゲン分子間で架橋している短繊維状のいわゆる不溶性コラーゲン、また

ン分子と他の物質との間で架橋が形成されたものはより好ましく用いられる。被覆層に耐熱性、耐薬品性、特に高い引張強度が必要とされる場合にはより好ましい。

被覆層として、前記コラーゲンと他の高分子重合体、例えばポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリアミノ酸などの混合物も使用できる。これらは用途に応じてその配合割合も自由に定めることができる。

一方、被覆層が、少なくともコラーゲンからなる層が一層以上あり、さらにポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリアミノ酸などからなる高分子重合体の層との二層以上の積層構造からなるものでは、基材と被覆層との接着性や被覆層の柔軟性、引張強度などの物性により優れた特徴を有するものとなり好ましい。

また、被覆層は目的に応じて顔料、染料、安定剤、帯電防止剤、平滑剤などを添加したものである。

特開昭61-163850 (3)

ってもよい。

本発明でいう繊維を主体とする基材は、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリル繊維、セルロース繊維、タンパク質繊維などを、ニードルパンチ、ウォータージェットパンチなどした不織布、織物、織物などの繊維シート状物を主体として、必要に応じてポリウレタンやポリアクリルなど一般公知の各種高分子重合体を付与したものである。

本発明において基材が、0.5デニール以下の極細繊維の集合体から主として構成される場合は、基材の柔軟性が良く、かつ表面の平滑性も良いので被覆層も薄くなる。このため膜合がきわめて柔軟なシート状物となる。さらに極細繊維が0.3デニール以下の基材ではより好ましいものとなる。

さらに基材が、0.2デニール以下好ましくは0.05デニール以下の極細繊維またはその束あるいはそれらの混合物の集合体から主としてなり、後述する繊維交絡点間距離を200ミクロン以下のものとする事により、基材表面が高密度な緻密

性を持ち、この結果、被覆層の強度が優れたものとなり、傷みなどによる被覆層の亀裂が発生しにくいシート状物となる。さらに繊維交絡点間距離が100ミクロン以下の基材ではより好ましい効果が見られる。

ここで、繊維交絡点間距離とは、つぎの方法で求めた値のことであり、繊維の交絡の緻密さを示す一つの尺度として値が小さいほど交絡が緻密であることを示すものである。第1図は基材の構成繊維を表面側から観察したときの構成繊維の拡大模式図である。構成繊維を $f_1, f_2, f_3, \dots$ としそのうちの任意の2本の繊維 $f_1, f_2$ が交絡する点を $a_1$ とし $a_1$ で上になっている繊維 $f_2$ が他の繊維の下になる形で交差する点までたどっていきその交差した点を $a_2$  ( $f_2$ と $f_3$ の交絡点)とする。同様に $a_3, a_4, a_5, \dots$ とする。つぎにこうして求めた交絡点の間の直線水平距離 $a_1 a_2, a_2 a_3, a_3 a_4, a_4 a_5, a_5 a_6, a_6 a_7, a_7 a_8, a_8 a_9, a_9 a_{10}, \dots$ を測

定し、これら多数の測定値の平均値を求めこれを繊維交絡点間距離とする。

(実施例)

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

無成分としてポリスチレンが50部、無成分としてポリエチレンテレフタレートが50部からなる割合で1フィラメント中に8束の無成分を有する海島型繊維の3.8デニール、51mmのステープルを用いてカード・クロスラッパを通してウェブを形成し、しかる後ニードルパンチをして該海島型繊維を絡合させ、目付510g/m<sup>2</sup>、発泡密度0.18g/m<sup>3</sup>の不織布を得た。さらにこの不織布を97~100℃で熱水収縮して乾燥したところ目付823g/m<sup>2</sup>、発泡密度0.33g/m<sup>3</sup>となった。

この不織布にポリビニルアルコール(以下PVA)の5%水溶液を含浸付与し、乾燥した後トリクロルエチレン中につけ、浸漬、絞液をくり返し、

無成分をほぼ完全に抽出除去し、乾燥を行なって残留トリクロルエチレンを蒸発乾燥した。この時の無成分1本は0.28デニールとなっていた。

つぎにこの脱脂した不織布にポリエステル系ポリウレタンの8%ジメチルホルムアミド(以下DMF)溶液を含浸付与し、水浸乾燥、脱PVA、脱DMF後乾燥した。この不織布の表面に、不溶性コラーゲン20部、アテロコラーゲン5部、ポリアミノ酸系ポリウレタン共重合体75部からなる混合物の5%DMF溶液をグラビアコートで付与し乾燥後加熱エンボスロールを通してプレスし皮革様シボ模様を型押しした。ついで常圧で液状染色機を用いて染色した。

得られたシート状物は手触りがしっとりとしてかつすべすべしたきわめて良好なものであった。しかも、透湿性、吸水性に優れ、透湿カップ法による測定では6300g/m<sup>2</sup>・24hrと高い透湿度を示した。さらに被覆層の染色性も優れたものであった。

実施例2

## 特開昭61-163850 (4)

基材として、絹織物を使用し、実施例1と同じ組成のコラーゲン／ウレタン混合物の5%DMF溶液をグラビアコートで付与し乾燥後加熱エンボスロールに通してプレスし、皮革様シボ模様を型押しした。ついで常圧で液液染色液を用いて染色した。

得られたシート状物は、絹織物の優美な風合が損われず、一方片側に天然皮革に類似した外観を有する被覆層を持つ。例えばリバーシブル素材に好適なシート状物であった。

このシート状物の手触りは、しっとりとしてかつすべすべしており、さらに透湿性、吸水性も非常に優れていた。透湿カップ法による測定では6800g/m<sup>2</sup>・24hrと高い透湿度を示した。また被覆層の染色性もきわめて良好なものであった。

実施例3  
2-エチルヘキシルアクリレート20部、スチレン80部の共重合体（以下AS樹脂）を結合成分として80部、極細繊維成分としてナイロン6が40部からなる割合で1フィラメント中に16本の

の島成分を有し、さらにその島成分中に極細繊維成分が多数含まれる形態の特公開47-37548に示されたごとき高分子相互配列体繊維の4、0デニール、51mmのステープルを用いてカード・クロスラッパーを通してウェブを形成し、しかる後ニードルパンチをして該高分子相互配列体繊維を結合させ、目付398g/m<sup>2</sup>、克重密度0.17g/cm<sup>3</sup>の不織布を得た。

この不織布の両面に、孔径0.25mmの孔が孔の中心間距離0.6mmのピッチで一列に並んだノズルから100kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけた水を各1回高速で噴射接液させた。

つぎにこの不織布に、ポリエチレンアジバートとポリブチレンアジバートとの混合ジオールとP、P'-ジフェニルメタンジイソシアネートのプレポリマーをエチレングリコールで延伸して得られたポリウレタンの10%溶液に原料を添加した溶液をグラビアコートで付与し乾燥した。さらにこのウレタン層の上に不溶性コラーゲン80部アテロコラーゲン70部からなる混合物の0.5%

希塩酸溶液（pH 3.2）をグラビアコートで付与し、乾燥後この被覆層に15Wの殺菌灯を10cmの距離から30分間照射してコラーゲン分子を架橋し、ついでトリクロルエチレン中につけて、浸漬、絞液をくり返し、AS樹脂をほぼ完全に抽出し、乾燥を行なって残留トリクロルエチレンを蒸発除去してから常圧で液液染色液を用いて染色した。

得られたシート状物は、手触りがしっとりしてかつすべすべしておりきわめて良好であった。しかも、透湿性、吸水性にも優れていた。透湿カップ法による測定では6500g/m<sup>2</sup>・24hrと高い透湿度を示した。また、優美な外観を有し、柔軟で一体感のある風合であった。

このものの引っかかりに対する耐性も非常に優れていた。

このシート状物の被覆層を溶剤で抽出除去し、基材表面の繊維交絡点間距離を測定したところ、92ミクロンであった。

実施例4

実施例3でつくった高圧水噴射接液後の不織布を水を含んだ状態のままマングルを通してニップしてから乾燥後トリクロルエチレン中につけて、浸漬、絞液をくり返しAS樹脂を抽出除去し乾燥した。

この不織布の両面に、アテロコラーゲンの1%希塩酸溶液（pH 2.9）をグラビアコートで付与し乾燥した。つぎにこの中間製品を、0.02Mのリン酸水素二ナトリウムによる0.1%のグルタルアルデヒド溶液中に20分間浸漬し、水洗、乾燥した。

得られたシート状物は、しっとりしてかつすべすべした手触りであり、優れた透湿性と吸水性を有していた。透湿カップ法による測定は6900g/m<sup>2</sup>・24hrと高い透湿度を示した。さらにウサギを対象に外科的試験を行なったところ傷口に対して被覆層は優れた接着性を有し、止血効果の良好なものであった。

このシート状物の被覆層を溶剤で抽出除去し、基材表面の繊維交絡点間距離を測定したところ、

特開昭61-163850 (5)

90ミクロンであった。

(発明の効果)

本発明のシート状物は、次に示すような効果を発揮する。

- (1) 被覆層が、しっとりとしてしかもすべすべしたきわめて良好な手触りを有している。
- (2) 透湿性に優れた被覆層を有するため、衣料用として使用する場合はむれることがない。
- (3) 又、吸水性にも優れた被覆層であるため、吸汗性が良好である。
- (4) 艶のある美しい被覆層を有している。
- (5) 染色性、染色堅牢度のきわめて良好な被覆層を有している。
- (6) さらに、生体適合性に優れたコラーゲンが被覆層を構成する成分であるため、人工皮膚など医療用材料にも適している。
- (7) 又、コラーゲンからなる被覆層の機能による止血性や傷口への接着性にも優れている。
- (8) 細胞培養基材として応用が可能である。
- (9) コラーゲンからなる被覆層と繊維質基材で

構成されているため、優れた透折性と強靱さを有している。

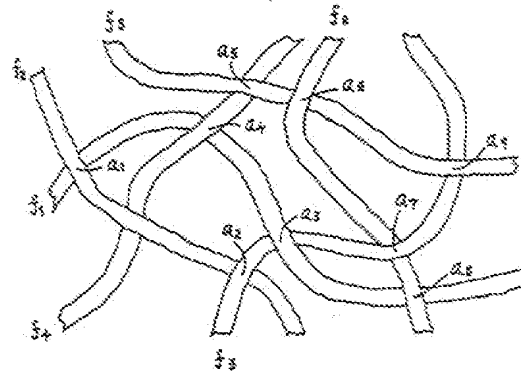
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は繊維を主体とした基材を表面側から観察したときの構成繊維の拡大模式図である。

f<sub>1</sub> …… f<sub>8</sub> : 構成繊維

a<sub>1</sub> …… a<sub>8</sub> : 交絡点

特許出願人 東レ株式会社



第1図